

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-232610

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/015			
	1/035			
	1/10			

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 35 頁)

(21)出願番号	特願平4-70054
(22)出願日	平成4年(1992)2月21日

(71)出願人	000005201
	富士写真フイルム株式会社
	神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者	松本 淳
	神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
	フイルム株式会社内
(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高感度でかぶりを抑制したハロゲン化銀乳剤を提供しようとするものである。

【構成】 粒子内部に転位を有する平板状ハロゲン化銀粒子を宿主粒子とし、前記宿主粒子上にゲストとして実質的に臭化銀からなるハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴としている。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子内部に転位を有する平板状ハロゲン化銀粒子を宿主粒子とし、前記宿主粒子上にゲストとして実質的に臭化銀からなるハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられたハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 分光増感色素を添加した後、エピタキシャル成長させたことを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀乳剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に写真感度の優れた感光性ハロゲン化銀乳剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平板状ハロゲン化銀粒子（以下、単に「平板状粒子」ともいう）に関しては米国特許第4, 434, 226号、同4, 439, 520号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 414, 306号、同4, 459, 353号等にその製法および使用技術が開示されており、増感色素による色増感効率の向上を含む感度の向上、感度／粒状性の改良、平板状粒子の特異的な光学的性質によるシャープネスの向上、カバーリングパワーの向上などの利点が知られている。しかるに近年、ハロゲン化銀カラー感光材料の高感度化及び小フォーマット化が進み、より高感度でかつ画質の優れたカラー写真感光材料が強く望まれている。

【0003】そのためにより高感度でより粒状性の優れたハロゲン化銀乳剤が要求されており、従来の平板状ハロゲン化銀乳剤ではこれらの要求に応えるには不十分であり、より一層の性能向上が望まれている。

【0004】ハロゲン化銀粒子の転位の観察に関しては

(1) C. R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956)

(2) C. R. Berry, D. C. Skilman, J. Appl. Phys., 35, 2165 (1964)

(3) J. F. Hamilton, J. Phot. Sci. Eng., 11, 57 (1967)

(4) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 34, 16 (1971)

(4) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 35, 213 (1972)

等の文献があり、X線回折法または、低温の透過型電子顕微鏡法により結晶中の転位を観察することが可能であること、および故意に結晶に歪を与えることにより結晶中に種々の転位が生じることなどが述べられている。

【0005】これらの文献のハロゲン化銀粒子は写真乳剤形成中に意図して転位を導入したものではないが、積極的に転位を導入したハロゲン化銀粒子としては特開昭63-220238号、特開平1-201649号に記

2

載がある。これらの特許によると、ある程度転位線を導入した平板状粒子は、転位線のない平板状粒子と比較して感度、相反則などの写真特性に優れ、かつこれらを感光材料に用いると鮮鋭性、粒状性に優れることが示されているが、かぶりが高いという問題がある。

【0006】ハロゲン化銀粒子に臭化銀をエピタキシャル成長させる技術は特開昭55-163532号、特開昭58-108526号、特公平3-45809号に開示されており、写真感度、保存安定性に優れていることが示されているが、より高感度な粒子に対する効果という点で未だ満足のいくものとはなっていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度でかぶりを押えたハロゲン化銀乳剤を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、粒子内部に転位を有する平板状ハロゲン化銀粒子を宿主粒子とし、前記宿主粒子上にゲストとして実質的に臭化銀からなるハロゲン化銀がエピタキシャル成長により配置せしめられることを特徴とするハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤、並びに分光増感色素を添加した後、エピタキシャル成長させたハロゲン化銀乳剤、によって達成された。

【0009】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0010】本発明に用いる宿主ハロゲン化銀粒子は臭化銀、塩化銀、沃化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀である。それ以外の銀塩、例えばロダニル銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部分として含まれていてもよい。沃臭化銀がより好ましく、平均ヨウド含量は1~30モル%、好ましくは2~15モル%、より好ましくは5~12モル%である。

【0011】投影面積の円相当直径を粒子厚みで割った値をアスペクト比と呼び、平均状粒子の形状を規定している。アスペクト比が1より大きい平板状粒子は本発明に使用できる。平板状粒子は、クリーブ著「写真の理論と実際」(Cleve, Photography Theory and Practice (1930))、131頁;ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248~257頁(1970年);米国特許第4, 434, 226号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 439, 520号および英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法により調製することができる。平板状粒子を用いた場合、被覆力が上がる、増感色素による色増感効率が上がることなどの利点があり、先に引用した米国特許第4, 434, 226号に詳しく述べられて

10

20

30

40

50

3

いる。粒子の全投影面積の80%以上の平均アスペクト比として、1以上100未満が望ましい。より好ましくは2以上20未満であり、特に好ましくは3以上10未満である。平板状粒子の形状として三角形、六角形、円形などを選ぶことができる。米国特許第4,797,354号に記載されているような六辺の長さがほぼ等しい正六角形は好ましい形態である。

【0012】平板状粒子の粒子サイズとして投影面積の円相当直径を用いることが多いが、米国特許第4,748,106号に記載されているような平均直径が0.6  $\mu\text{m}$ 以下の粒子は高画質化にとって好ましい。また、米国特許第4,775,617号に記載されているような粒子サイズ分布の狭い乳剤も好ましい。平板状粒子の形状として粒子厚みを0.5  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.3  $\mu\text{m}$ 以下、0.05  $\mu\text{m}$ 以上に限定するのは鮮鋭度を高める上で好ましい。さらに、粒子厚みの変動係数が30%以下の厚みの均一性が高い乳剤も好ましい。さらに、特開昭63-163451号に記載されている粒子の厚みと双晶面の面間距離を規定した粒子も好ましいものである。

【0013】本発明の平板状粒子の転位は、粒子の内部に特定の高ヨウド相（高沃化物相）を設けることによってコントロールすることができる。具体的には基盤粒子を調製し、下記（1）または（2）の方法により高ヨウド相を設け、その外側を高ヨウド相よりヨウド含有率の低い相でカバーすることによって得られる。

【0014】基盤の平板状粒子のヨウド含有率は、高ヨウド相よりも低く、好ましくは0~12モル%、より好ましくは0~10モル%である。

【0015】内部の高ヨウド相とは、ヨウドを含むハロゲン化銀固溶体をいう。この場合のハロゲン化銀としては沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀が好ましいが、沃化銀または沃臭化銀（ヨウド含有率10~40モル%）であることがより好ましく、特に沃化銀であることが好ましい。

【0016】この内部高ヨウド相は、基盤の平板状粒子の平面に均一に沈着したものではなく、むしろ局在的に存在させることが重要である。そのような局在化は平板の主平面上、側面上、辺上、角上のいずれの場所で起こってもよい。さらに、そのような部位に選択的にエピタキシャルに配位していてもよい。

【0017】（1）このための方法としては、例えば E. Klein, E. Moisar, G. Murch, Phot. Kor., 102, (4), 59~63

(1966)に記載されているようないわゆるコンバージョン法を用いることができる。この方法には、粒子形成途中に、その時点での粒子（あるいは粒子の表面近傍）を形成しているハロゲンイオンより、銀イオンをつくる塩の溶解度が小さいハロゲンイオンを添加する方法などがあるが、本発明においてはその時点の粒子の表面

4

積に対して、添加する溶解度の小さいハロゲンイオンがある値（ハロゲン組成に関係する）以上の量であることが好ましい。例えば、粒子形成途中において、その時点のAgBr粒子の表面積に対しある量以上のKI量を添加することが好ましい。具体的には $8.2 \times 10^{-5}$ モル/ $\text{m}^2$ 以上のKIを添加することが好ましい。

【0018】（2）また別法として、特開昭59-133540号、特開昭58-108526号、特開昭59-162540号等に記載されているようなエピタキシャル接合法を用いることができる。この方法では、吸着性の分光増感色素のようなエピタキシャル成長の局部支配物質を用いることができる。

【0019】ここで「エピタキシャル成長」とは、この技術分野や半導体結晶成長の分野で一般に認められているように、ある結晶の特定の結晶面上に別種の結晶が一定の方位関係をもって成長することを指す。それ等を添加するかあるいは粒子成長の条件（たとえばpAg、pH、温度など）を選択して銀塩と、ヨウドを含むハロゲン化合物溶液とを添加することにより内部高ヨウド相を形成することができる。

【0020】以上2つの方法を実施する際には、混合系のハロゲン化銀の溶解度が極力低い方が好ましい。なぜなら系の溶解度は、高ヨウド相の表面における分布に影響を及ぼす（その値が高いとしばしば均一化の方向に働く）からである。

【0021】また内部高ヨウド相を形成するときに混合系のpAgは6.4~10.5の範囲が好ましく、さらに7.1~10.2の範囲が好ましい。

【0022】高ヨウド相をカバーする外側の相は、高ヨウド相のヨウド含有率よりも低く、好ましくはヨウド含有率が0~12モル%、さらに好ましくは0~10モル%、最も好ましくは0~3モル%である。

【0023】この内部高ヨウド相は、平板状粒子の長軸方向に関して粒子全体の銀量で5モル%~80モル%の範囲内に存在することが好ましく、さらに好ましくは10モル%~70モル%、特に20モル%~60モル%の範囲内であることが好ましい。

【0024】ここで、粒子の長軸方向とは平板状粒子の直径方向をいい、短軸方向とは平板状粒子の厚さ方向をいう。

【0025】内部高ヨウド相のヨウド含有率は粒子表面に存在する臭化銀、沃臭化銀または塩沃臭化銀における平均ヨウド含有率よりも高く、好ましくは5倍以上、特に好ましくは20倍以上である。

【0026】さらに内部高ヨウド相を形成するハロゲン化銀の量は、銀量にして粒子全体の銀量の50モル%以下であり、さらに好ましくは10モル%以下であり、特に5モル%以下であることが好ましい。

【0027】平板状粒子の場合には透過型の電子顕微鏡により転位線の観察が可能である。数本の転位を含む粒

5

子あるいは多数の転位を含む粒子を目的に応じて選ぶことは好ましい。また粒子の結晶方位の特定の方向に対して直線的に導入された転位あるいは曲った転位を選ぶこともできるし、粒子全体に渡って導入する、あるいは粒子の特定の部分にのみ導入する、例えば粒子のフリンジ部に限定して転位を導入する、などの中から選ぶことができる。

【0028】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は欧州特許第96,727B1号、同64,412B1号などに開示されているような粒子に丸みをもたらす処理、あるいは西独特許第2,306,447C2号、特開昭60-221320号に開示されているような表面の改質を行っていてもよい。

【0029】粒子表面が平坦な構造が一般的であるが、意図して凹凸を形成することは場合によって好ましい。特開昭58-106532号、特開昭60-221320号に記載されている結晶の一部分、例えば頂点あるいは面の中央に穴をあける方法、あるいは米国特許第4,643,966号に記載されているラッフル粒子がその例である。

【0030】本発明に用いる乳剤の粒子サイズは、電子顕微鏡を用いた投影面積の円相当直径、投影面積と粒子厚みから算出する粒子体積の球相当直径あるいはコールターカウンター法による体積の球相当直径などにより評価できる。球相当直径として $0.05\mu\text{m}$ 以下の超微粒子から、 $10\mu\text{m}$ を越える粗大粒子の中から選んで用いることができる。好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子を感光性ハロゲン化銀粒子として用いることである。

【0031】本発明に用いる乳剤は、粒子サイズ分布の広い、いわゆる多分散乳剤でも、サイズ分布の狭い単分散乳剤でも目的に応じて選んで用いることができる。サイズ分布を表わす尺度として粒子の投影面積相当直径あるいは体積の球相当直径の変動係数を用いる場合がある。単分散乳剤を用いる場合、変動係数が25%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下のサイズ分布の乳剤を用いるのがよい。

【0032】単分散乳剤を粒子数あるいは重量で平均粒子サイズの $\pm 30\%$ 以内に全粒子の80%以上が入るような粒子サイズ分布と規定する場合もある。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組合わせを混合あるいは重層して使用することもできる。

【0033】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chimie et Physi

6

que Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelickman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0034】このような粒子をホスト粒子として、実質的に臭化銀をゲストとしてエピタキシャル成長させる。ここでいう“実質的”とは、臭化銀エピタキシャル中に、基盤粒子に含まれる沃化銀や塩化銀を少量ならば含んでも構わないことを意味する。これは、基盤粒子を構成するハロゲン化銀の一部は、通常、エピタキシャル成長の間に成長溶液に入り込み、臭化銀エピタキシャルに含有されるためである。基盤粒子に臭化銀以外のハロゲン化銀がxモル%含まれる場合、 $x/3$ モル%以下ならば臭化銀エピタキシャル中に含まれても、本発明の効果を損なわない。特開昭58-108526号または特公平3-45809号では、塩化銀もしくはチオシアン酸銀が溶解度が高くて、エピタキシャル沈着するのにより好ましいと述べている。しかし、これらの銀塩は保存安定性、繰り返し再現性などの点で問題がある。従来、溶解度の低い臭化銀では、きれいなエピタキシャルを形成することは困難であったが、本発明のようにきれいな臭化銀エピタキシャルを形成することによって、保存安定性、繰り返し再現性の問題を解決することができる。

【0035】この際、添加する硝酸銀及びハロゲンの量は基盤粒子の0.001モル%~20モル%が好ましく、さらには0.01モル%~5モル%が好ましい。添加時のpAgは、7~12が好ましく、さらには7~10が好ましい。温度は40℃~70℃が好ましい。臭化銀をエピタキシャル成長させる前に色素を添加する方法が好ましい場合もあり、その時の添加量は、好ましくは $4 \times 10^{-6}$ ~ $8 \times 10^{-3}$ モル/モルAgで、 $5 \times 10^{-5}$ ~ $2 \times 10^{-3}$ モル/モルAgがより好ましい。臭化銀の沈着は常用の沈澱技法又はオストワルド熟成技法によ

7

て行うことができる。

【0036】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感、還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができる。

【0037】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711、同3,901,714号、同4,266,018号、および同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるように  $pAg$  5~10、 $pH$  5~8 および温度 30~80℃ において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX_6$  または  $R_2PdX_4$  で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。

【0038】具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_6$  または  $K_2PdBr_4$  が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0039】硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857, 50

8

711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0040】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-4}$  ~  $1 \times 10^{-7}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-5}$  ~  $5 \times 10^{-7}$  モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は  $1 \times 10^{-3}$  から  $5 \times 10^{-7}$  である。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲は  $5 \times 10^{-2}$  から  $1 \times 10^{-6}$  である。

【0041】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-4}$  ~  $1 \times 10^{-7}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-5}$  ~  $5 \times 10^{-7}$  モルである。

【0042】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類 (例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N-ジエチルセレノ尿素等)、セレノケトン類、セレノアミド類、等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0043】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0044】ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる  $pAg$  1~7の低  $pAg$  の雰囲気で成長させるあるいは、熟成させる方法、高  $pH$  熟成と呼ばれる  $pH$  8~11の高  $pH$  の雰囲気で成長させるあるいは熟成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0045】還元増感剤を添加する方法は、還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0046】還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明の還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチル

アミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モルの範囲が適当である。

【0047】還元増感剤は、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒で溶解されて粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0048】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnO}_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0049】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0050】本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いた後還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法の中から選んで用いることができる。これらの方法は粒子

形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0051】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特にヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3,954,474号、同3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特願昭62-47225号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0052】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール



## 11

核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレンアゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0053】メロシアン色素または複合メロシアン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2、4-ジオン核、チアゾリジン-2、4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0054】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0055】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0056】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めることも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って進めることもでき、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第4,225,666号に開示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4,183,756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0057】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 $\mu\text{m}$ の場合は約 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルがより有効である。

## 12

【0058】本発明の感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0059】上記ハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

【0060】上記中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号に記載されるようなカプラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでもよい。

【0061】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0062】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【0063】また特公昭55-34932号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0064】また特公昭49-15495号に記載され

13

ているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0065】その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

【0066】また、4層以上の場合にも、上記の如く配

14

列を変えてよい。

【0067】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0068】本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0069】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー I t e m 1 7 6 4 3 ( 1 9 7 8 年 1 2 月 )、同 I t e m 1 8 7 1 6 ( 1 9 7 9 年 1 1 月 ) および同 I t e m 3 0 7 1 0 5 ( 1 9 8 9 年 1 1 月 ) に記載されており、その該当個所を下記表Aにまとめて示した。

【0070】

表 A

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD307105
1 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998 右
4 増 白 剤	24頁		998右
5 かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁	649 頁右欄	998 右～1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650 左～右欄	
8 色素画像安定剤	25頁		
9 硬 膜 剤	26頁	651 頁左欄	1004右～1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左～1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13 スタチック 防止剤	27頁	同 上	1006右～1007左

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許第4,411,987号や同第4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0071】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C～G、および同No. 307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

【0072】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,450

76,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0073】マゼンタカプラーとしては、5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第



4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0074】シアンカブラーとしては、フェノール系及びナフトール系カブラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 775, 616号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0075】ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英国特許第2, 102, 137号、欧州特許第341, 188A号等に記載されている。

【0076】発色色素が適度な拡散性を有するカブラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許（公開）第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0077】発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カブラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4, 774, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカブラーや、米国特許第4, 777, 120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカブラーを用いることも好ましい。

【0078】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカブラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4, 248, 962号、同4, 782, 012号に記載

されたものが好ましい。

【0079】現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカブラーとしては、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0080】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4, 130, 427号等に記載の競争カブラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4, 555, 477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4, 774, 181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0081】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

【0082】水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2, 322, 027号などに記載されている。

【0083】水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）フタレート、ビス（2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチル

17

ラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど)、アルコール類またはフェノール類(イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど)、脂肪族カルボン酸エステル類(ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど)、アニリン誘導体(N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、炭化水素類(パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど)が挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0084】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号などに記載されている。

【0085】本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル、p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防霉剤を添加することが好ましい。

【0086】本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げることができる。

【0087】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0088】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-

18

N-エチル-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0089】発色現像液は、例えばアルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

【0090】また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせで用いることができる。

【0091】これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0092】処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

50

19

開口率＝〔処理液と空気との接触面積（ $\text{cm}^2$ ）〕÷〔処理液の容量（ $\text{cm}^3$ ）〕

上記開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現象処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現象及び黒白現象の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において適用することが好ましい。また、現象液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0093】発色現象処理の時間は、通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現象主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0094】発色現象後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にに行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0095】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95

20

630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16,235号に記載の沃化塩；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。中でもメルカプト基またはジスフィド基を有する化合物が促進効果が大い観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0096】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数（ $\text{pka}$ ）が2～5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸が好ましい。

【0097】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294,769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0098】本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のために $\text{pka}$ が6.0～9.0の化合物、好ましくは、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1～10モル/リットル添加することが好ましい。

【0099】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分～3

21

分、更に好ましくは1分～2分である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0100】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0101】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0102】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラーのような使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0103】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾン化合物やサイアベン

22

ダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0104】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0105】また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。

【0106】この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0107】上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0108】自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0109】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14,850及び同No. 15,159に記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0110】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。

23

【0111】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0112】また、本発明のハロゲン化銀感光材料は米国特許第4,500,626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許第210,660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0113】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

#### 実施例-1

##### (1) 乳剤の調整

##### A. 基盤乳剤の調整

乳剤A(中心領域、中央環状領域及び周環領域のAg比16.7/67.3/16;同3領域の沃化銀含有率0/4.6/12)の調製

臭化カリウム0.57モルを含有する脱イオンゼラチン0.7%水溶液(溶液A)1.0リットルを30℃に保ち攪拌しながら、これにダブルジェット法により同一の一定流量で30秒間にわたり臭化カリウム1.95モル水溶液(溶液B)および硝酸銀1.9モル水溶液(溶液C)を加えた(全硝酸銀の2.06%を消費した)。さらに8%脱イオンゼラチン溶液400mlを加えた後、75℃に昇温した。硝酸銀1.12モル水溶液(溶液D)を加えpBrを2.13に調整した後(全硝酸銀の1.84%を消費した)14.7Nアンモニア水溶液を加えpHを8.3に調整して物理熟成後、1N硝酸を加え再びpHを5.5に調整した。臭化カリウム1.34モル水溶液(溶液E)及び溶液Dを同時に流量を加速しながら(終了時流量を開始時の2.5倍とした)11分間にわたってpBrを1.56に保ちながら加えた後(全硝酸銀の12.8%を消費した)、1NのNaOHを加えてpHを9.3に調整した。臭化カリウム1.35モル及び沃化カリウム0.065モルを含んだ水溶液(溶液F)及び溶液Dを同時に流量を加速しながら(終了時流量を開始時の5.5倍とした)28.5分間にわたってpBrを1.56に保ちながら加えた(全硝酸銀の67.3%を消費した)。さらに溶液Dおよび臭化カリウム1.24及び沃化カリウム0.17モルを含んだ水溶液(溶液G)を同時に流量を加速しながら(終了時流量を開始時の2倍とした)10分間にわたってpBrを2.42に保ちながら加えた(全硝酸銀の16%を消費した)。次いで通常のプロキュレーション法により脱塩し、平均アスペクト比6.5、円相当直径1.0μmである平板状AgBrI(AgI=5.0モル)乳剤Aを調製した。用いた硝酸銀は156gである。得られた高アスペクト比平板状ヨウ臭化銀粒子は表面沃化銀濃度10.8モル%、平均沃化銀濃度4.9モル%を示し、中央領域と比較して周環状領域は高い沃化銀濃度であることを示していた。

10

##### B. 転位を有する粒子の調整

(B-1) 500gの基盤乳剤A(0.5モルAg)と蒸留水350ccを混合し40℃に昇温し、よく攪拌した。この状態を保持して、以下の手順を行った。

(B-2) 基盤乳剤の銀量に対して1.2モル%に相当する量の沃化カリウム溶液(濃度0.04モル/リットル)を15分間かけて添加した。

20

(B-3) 基盤乳剤の銀量に対して1.3モル%に相当する量の沃化カリウム溶液(濃度0.04モル/リットル)を8分間で添加した。

(B-4) それぞれ基盤乳剤の銀量に対して50モル%に相当する量の、硝酸銀溶液(濃度1.02モル/リットル)と臭化カリウム溶液(濃度1.02モル/リットル)をpBr=1.73に保ちながら49分間で添加した。

(B-5) プロキュレーション法により脱塩した。

30

【0114】以上の方法で乳剤Aを基盤乳剤として調整した乳剤(乳剤B)は平均アスペクト比6.5、円相当直径1.3μmであった。

##### C. 転位の存在しない粒子の調整

Bで述べた手順(B-1)～(B-5)のうち、(B-1)、(B-4)、(B-5)のみを行った。このようにして調整した乳剤を乳剤Cとした。

##### (2) 分光増感

乳剤B、Cに対し、下記化1で示される増感色素を6.5×10<sup>-4</sup>モル/モルAg添加して得られた乳剤を、乳剤D、Eとした。

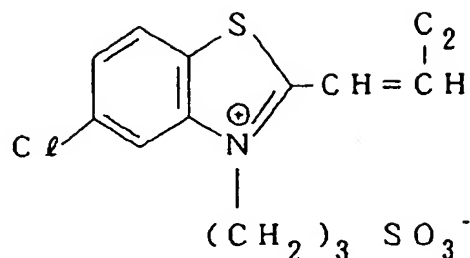
40

【0115】

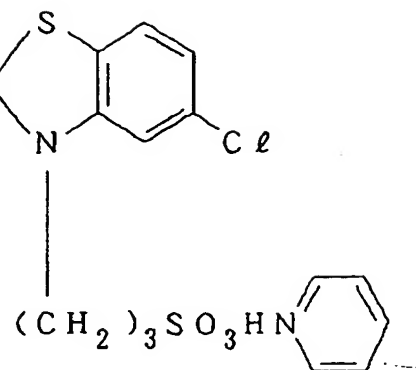
【化1】

25

## 増感色素



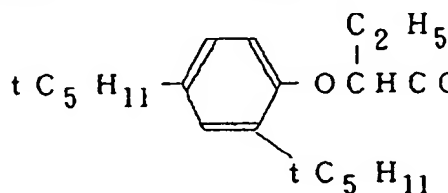
26



(3) 頂点にエピタキシャル成長を有する粒子の形成  
分光増感された乳剤D、Eに対し、臭化銀微粒子(球相当直径0.05 $\mu$ mの立方体粒子)を0.04モルAg/モルAg添加し、60℃で30分保持した。これによって、乳剤Dから得られる乳剤を乳剤Fとし、乳剤Eから得られる乳剤を乳剤Gとした。図1に乳剤Fを電子顕微鏡(倍率3万倍)で観察して得られた典型的な粒子構造の写真を示す。この図1から明らかなように粒子の頂点にエピタキシャル成長している様子がよくわかる。

## (4) 化学増感

乳剤D、E、F、Gに対し、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、KSCN、HAuCl<sub>4</sub>を1/100秒露光した時に最高の感度が出るように添加し、60℃で60分保持した。



## (5) 塗布試料の作製およびその評価

前記乳剤D、E、F、Gを、下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体上に下記表Bに示すような塗布量で、乳剤および保護層を塗布し、塗布試料を作製した。

【0116】表B

## 乳剤塗布条件

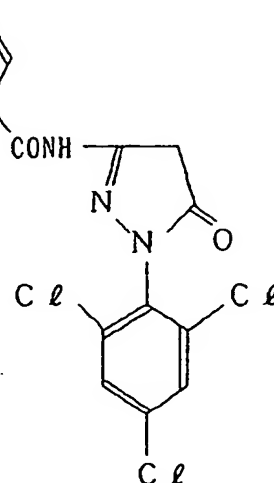
## (1) 乳剤層

- ・乳剤…各種の乳剤(銀3.6 $\times 10^{-2}$ モル/m<sup>2</sup>)
- ・カプラー(1.5 $\times 10^{-3}$ モル/m<sup>2</sup>)

【0117】

【化2】

20



・トリクレジルホスフェート(1.10g/m<sup>2</sup>)

・ゼラチン(2.30g/m<sup>2</sup>)

## (2) 保護層

・2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩(0.08g/m<sup>2</sup>)

・ゼラチン(1.80g/m<sup>2</sup>)

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した後、連続ウェッジを通して1/100秒間露光し、次の表Cに示すカラー現像を行った。

【0118】処理済の試料を緑色のフィルターで濃度測

定した。

【0119】表C

工程	処理時間	処理温度
発色現像	2分00秒	40℃
漂白定着	3分00秒	40℃
水洗(1)	20秒	35℃
水洗(2)	20秒	35℃
安定	20秒	35℃
乾燥	50秒	65℃

次に処理液の組成を記す。

50

27

(発色現像液)

ジエチレントリアミン五酢酸  
 1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸  
 亜硫酸ナトリウム  
 炭酸カリウム  
 臭化カリウム  
 ヨウ化カリウム  
 ヒドロキシルアミン硫酸塩  
 4-[N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩

水を加えて

pH

(漂白定着液)

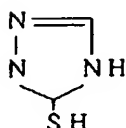
エチレンジアミン四酢酸  
 第二鉄アンモニウム二水塩  
 エチレンジアミン四酢酸  
 ニナトリウム塩  
 亜硫酸ナトリウム  
 チオ硫酸アンモニウム  
 水溶液 (70%)  
 酢酸 (98%)  
 漂白促進剤

(単位 g)

2. 0  
 3. 0  
 4. 0  
 30. 0  
 1. 4  
 1. 5 mg  
 2. 4  
 4. 5  
 1. 0 リットル  
 10. 05  
 (単位 g)  
 90. 0  
 5. 0  
 12. 0  
 260. 0 ml  
 5. 0 ml  
 0. 01 モル

【0120】

【化3】



水を加えて

pH

(水洗液) 水道水をH型共酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウムおよびマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下

(安定液)

ホルマリン (37%)  
 ポリオキシエチレン-p-モノノニル  
 フェニルエーテル (平均重合度10)  
 エチレンジアミン四酢酸  
 ニナトリウム塩

水を加えて

pH

1. 0 リットル

6. 0

に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム1.5g/リットルを添加した。

【0121】この液のpHは6.5-7.5の範囲にある。

(単位 g)

2. 0 ml  
 0. 3  
 0. 05  
 1. 0 リットル  
 5. 0-8. 0

このようなカラー現像における相対感度、かぶりを評価した。その結果を下記表1に示す。なお感度はかぶり上0.2の濃度を与えるルックス・秒で表示する露光量の逆数の対数の相対値で表わした (乳剤Eの塗布1日後の

感度を100とした)。

【0122】

【表1】



29

30

乳剤名	転 位	臭化銀エピタキシャル	相 対 感 度	かぶり	備 考
D	あり	なし	1 1 5	0. 1 7	比較例
E	なし	なし	1 0 0	0. 0 8	比較例
F	あり	あり	1 2 6	0. 1 0	本発明
G	なし	あり	1 0 5	0. 0 8	比較例

前記表 1 における乳剤 E と乳剤 G の比較から、転位の無い粒子の場合、エピタキシャル成長させてもかぶりの変化はなく、感度の上がり巾も小さいが、転位を有する粒子においては、エピタキシャルを有することによって、かぶりが押さえられ、感度もすでに高いレベルにあるにもかかわらず、その上がり巾が大きく、転位を有する粒子でエピタキシャルの効果がより有効に発揮された。

#### 実施例-2

##### (1) 乳剤の調整

10 実施例-1 記載の乳剤 D、E に対して、実施例-1 の手順 (3) と (4) の順序を逆にして形成された乳剤を乳剤 H、I とした。

##### (2) 塗布試料の作製およびその評価

前記乳剤 H、E を、実施例-1 の (5) と同様の方法で評価した。その結果を下記表 2 に示す。なお、表 2 中には前記乳剤 D、E の評価結果を併記した。

【0123】

【表2】

乳剤名	転 位	臭化銀エピタキシャル	相 対 感 度	かぶり	備 考
D	あり	なし	1 1 5	0. 1 7	比較例
E	なし	なし	1 0 0	0. 0 8	比較例
H	あり	あり	1 2 2	0. 1 0	本発明
I	なし	あり	1 0 3	0. 0 6	比較例

前記表 2 から明らかなように、エピタキシャルの効果は転位を有する粒子で顕著であり、高感度で、かつかぶりの低い粒子が得られた。

#### 実施例-3

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料の第 5 層 (赤感乳剤層) に実施例-1 記載の乳剤 D、E、F、G を各々含む試料 301~304 を作製した。

(感光層の組成) 塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については銀の  $g/m^2$  単位で表した量を、またカップラー、添加剤およびゼラチンについては  $g/m^2$  単位で表した量を、また増感色素については同一層内のハロゲ

ン化銀 1 モル当りのモル数で示した。なお、添加物を示す記号は下記に示す意味を有する。ただし、複数の効用を有する場合はそのうちの一つを代表して載せた。

【0124】UV; 紫外線吸収剤、Sol v; 高沸点有機溶剤、Ex S; 増感色素、Ex C; シアンカプラー、Ex M; マゼンタカプラー、Ex Y; イエローカプラー、Cpd; 添加剤、W; 界面活性剤、H; 硬化剤、F; 安定化剤。

【0125】また、前記添加剤を下記化 4~化 16 に列挙した。

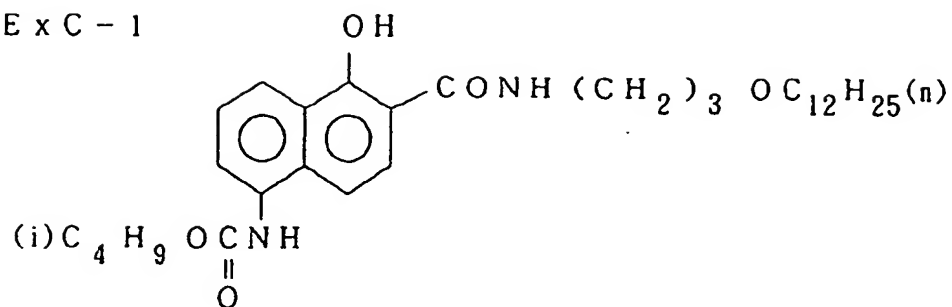
【0126】

【化4】

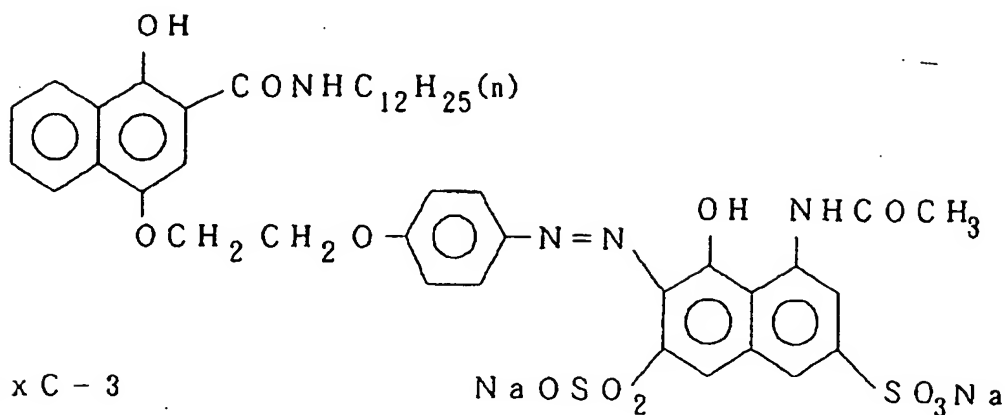
30

40

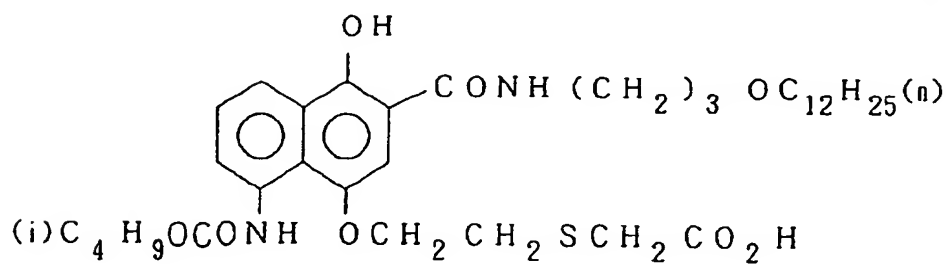
31  
E x C - 1



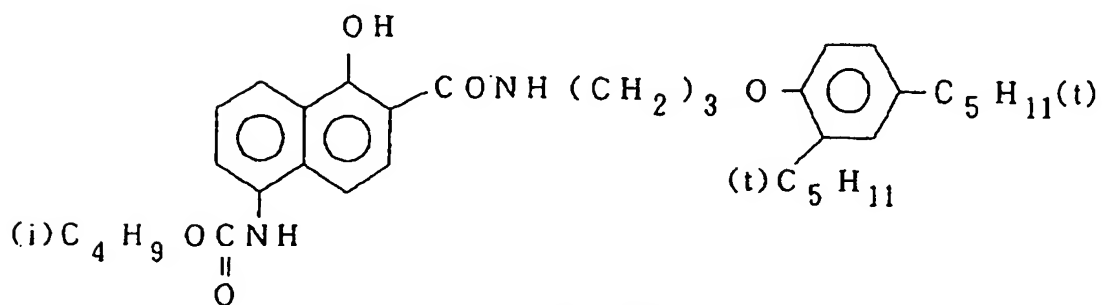
E x C - 2



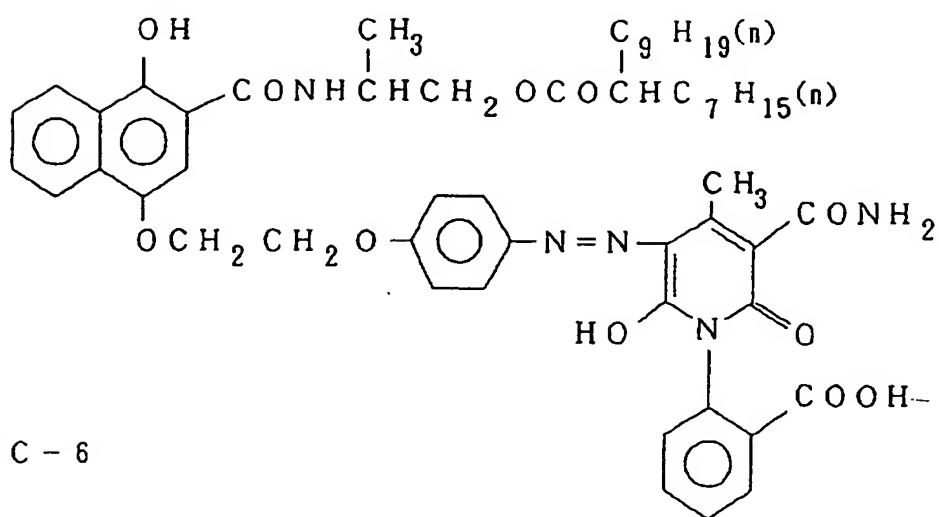
E x C - 3



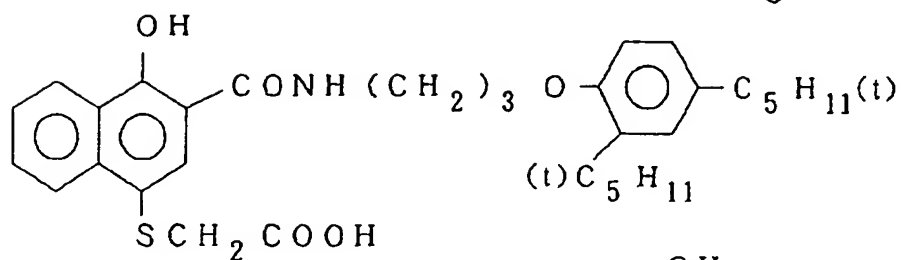
E x C - 4



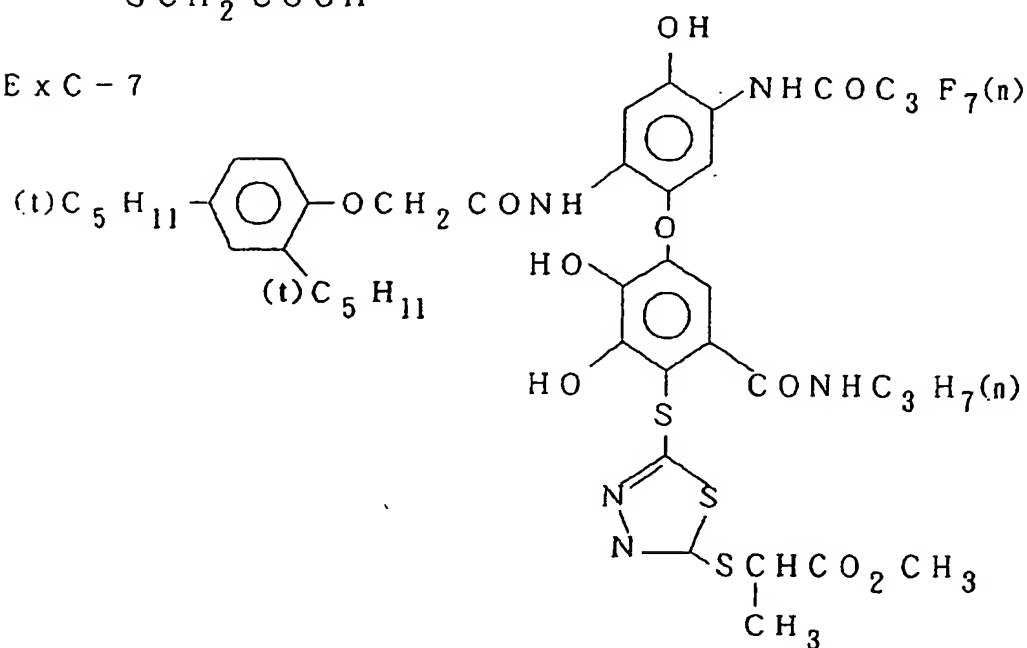
33  
E x C - 5



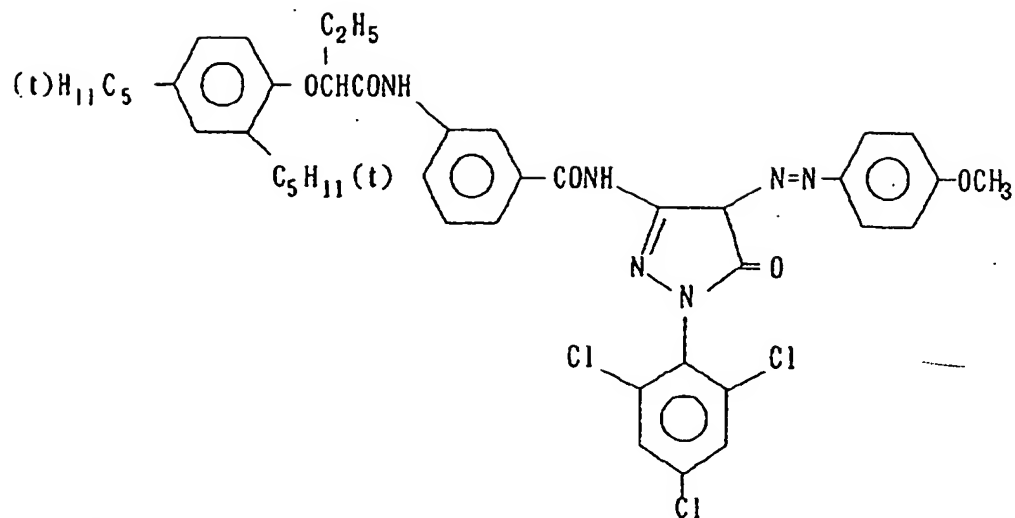
E x C - 6



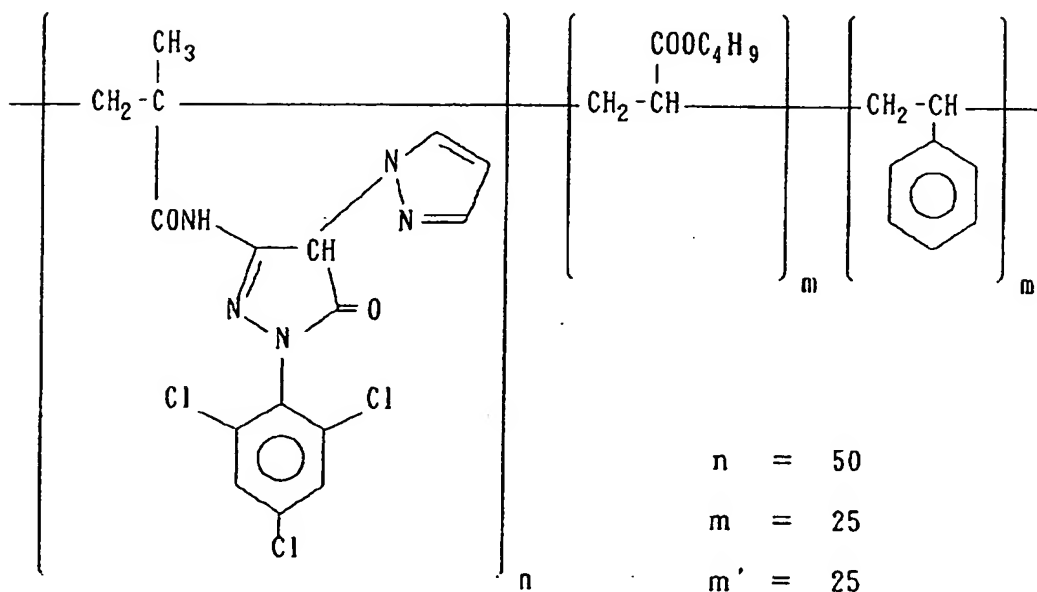
E x C - 7



35  
E x M - 1



E x M - 2



$$n = 50$$

$$m = 25$$

$$m' = 25$$

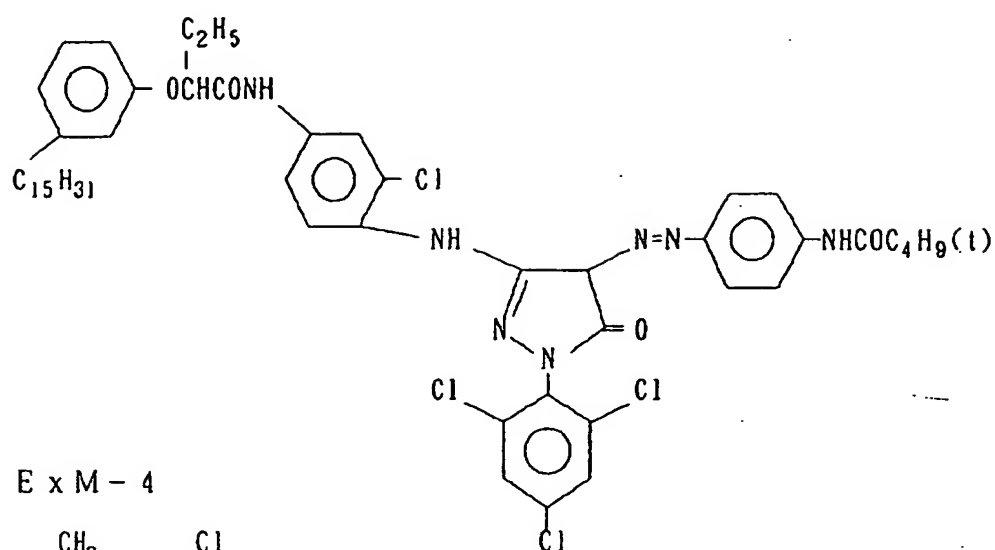
mol. wt 約 20,000

[0129]

[化7]

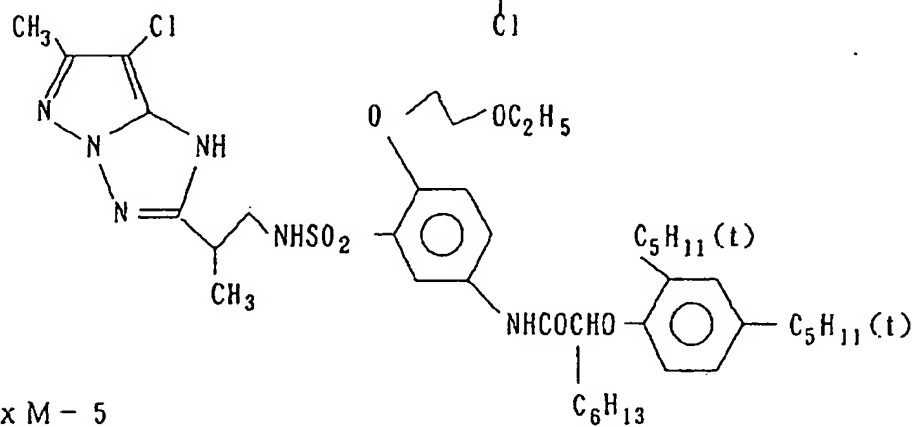
E x M - 3

37

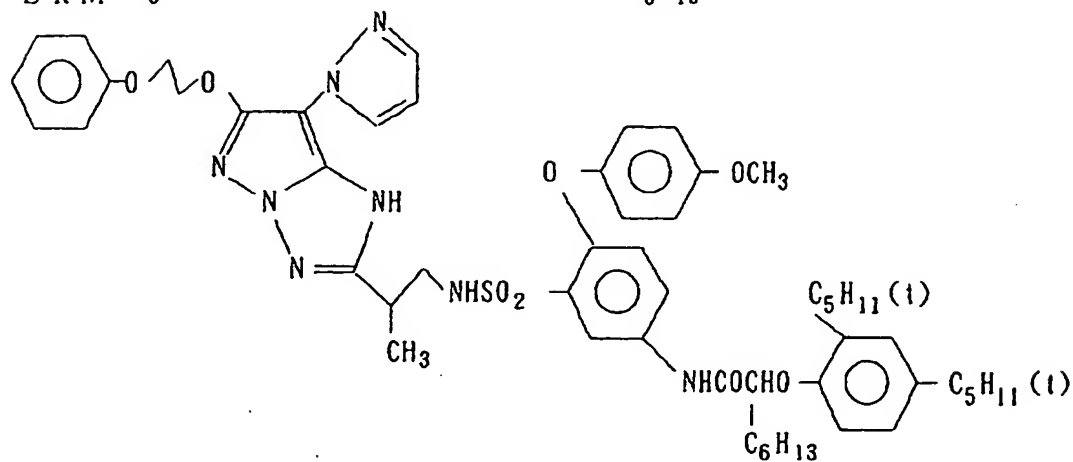


38

E x M - 4

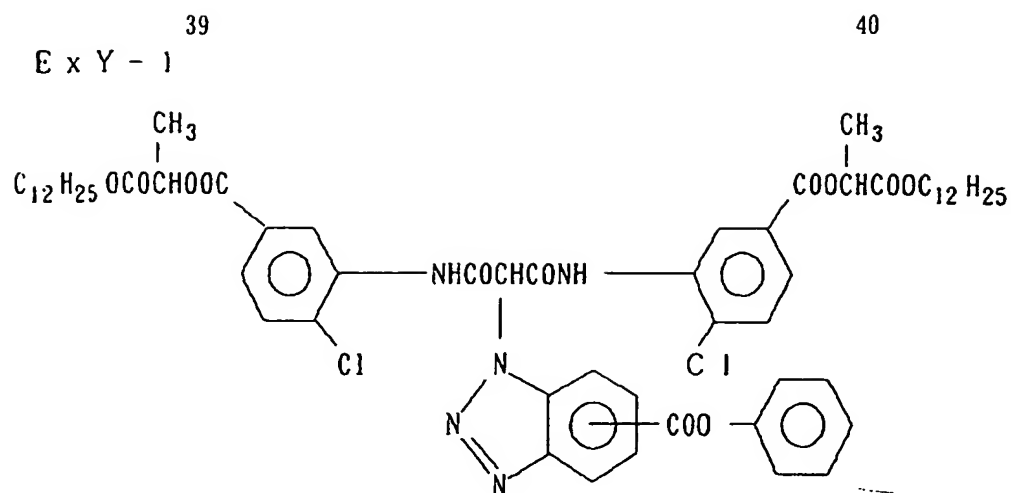


E x M - 5

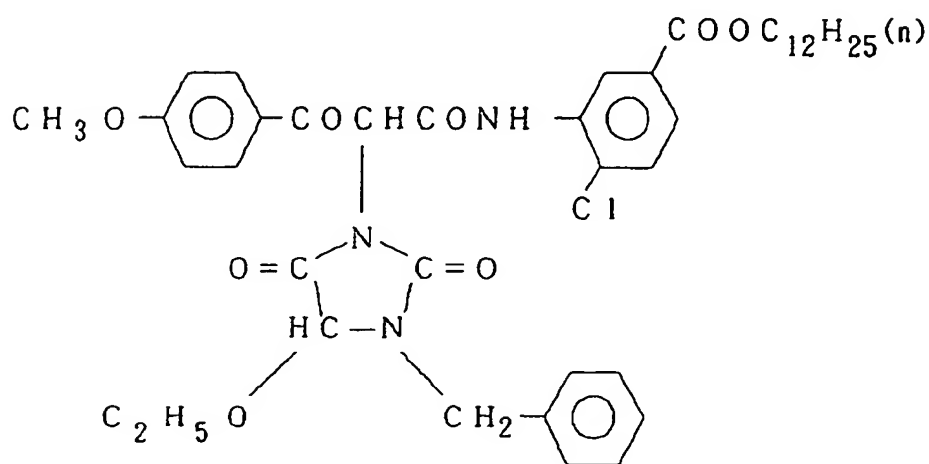


[ 0 1 3 0 ]

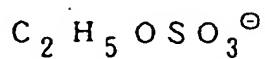
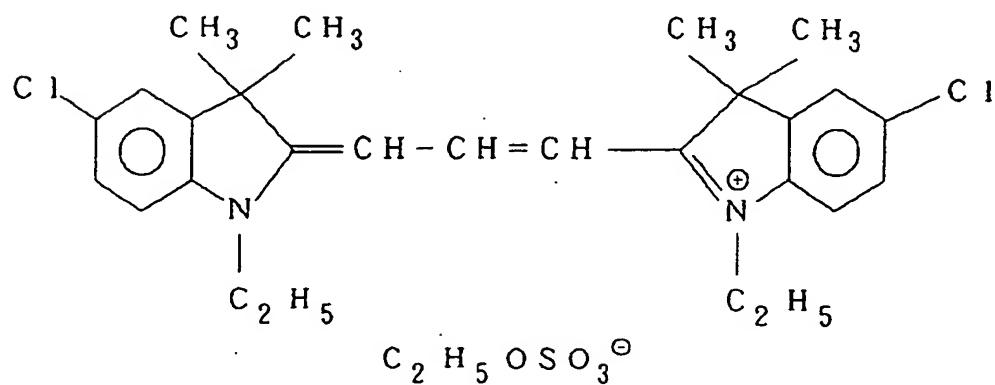
40 [ 化 8 ]



E x Y - 2



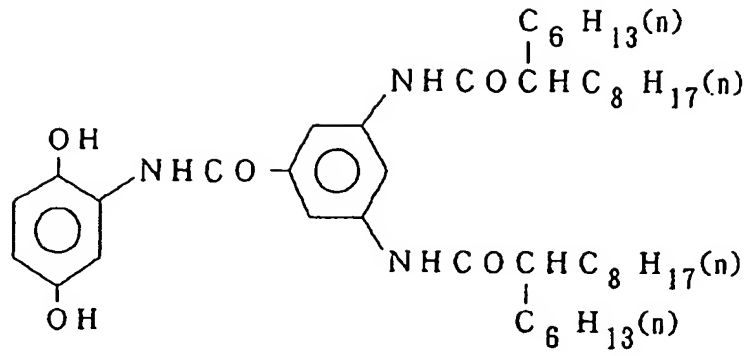
E x F - 1



[ 0 1 3 1 ]

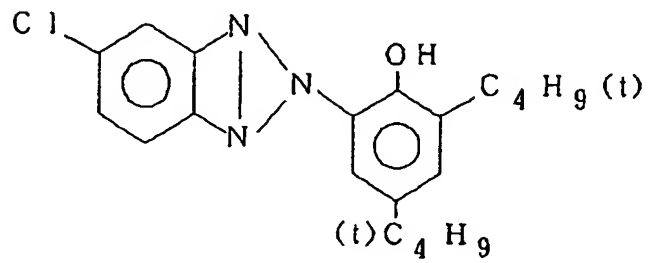
40 [化9]

41  
C p d - 1

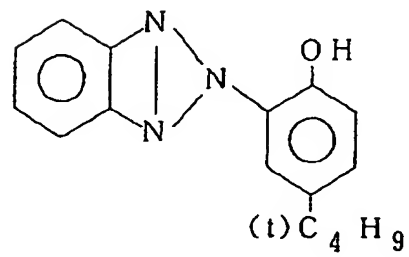


42

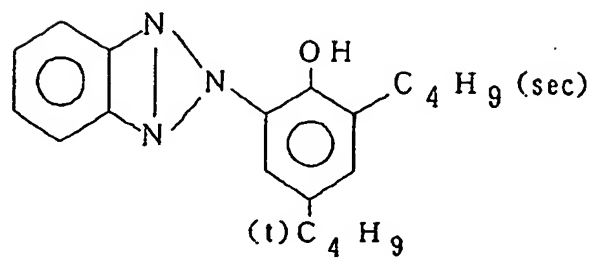
UV - 1



UV - 2



UV - 3



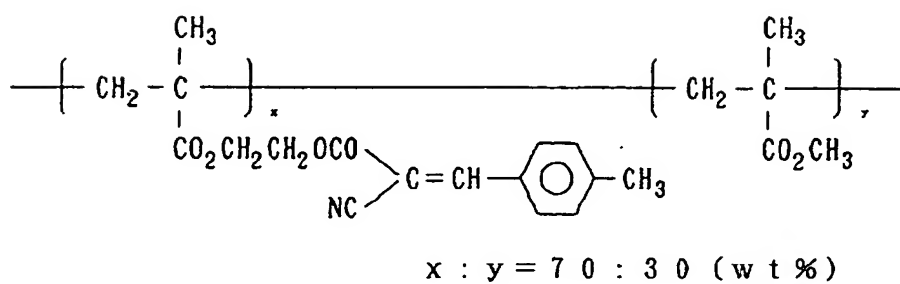
[ 0 1 3 2 ]

40 [ 化 1 0 ]

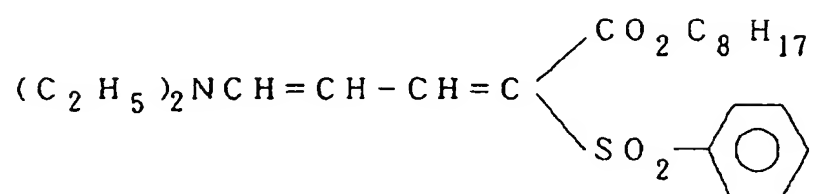


43  
U V - 4

44



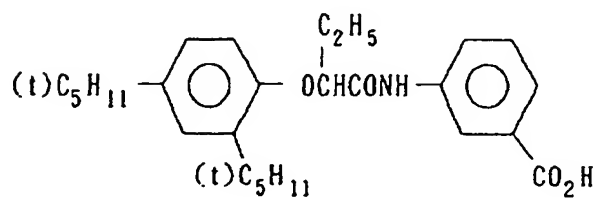
U V - 5



H B S - 1      トリクレジルホスフェート

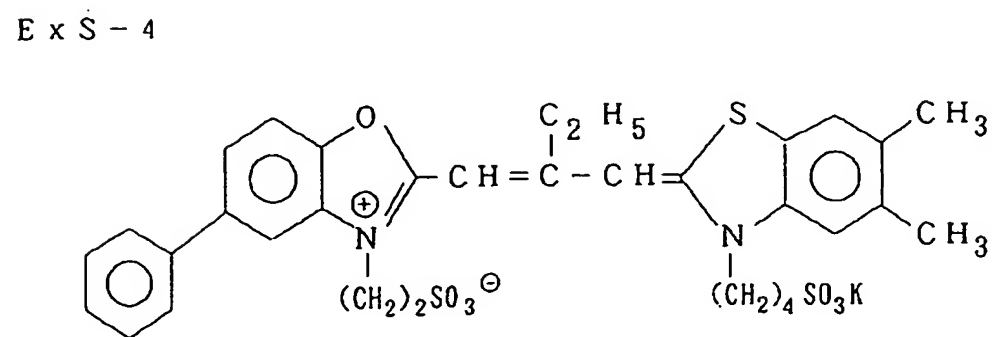
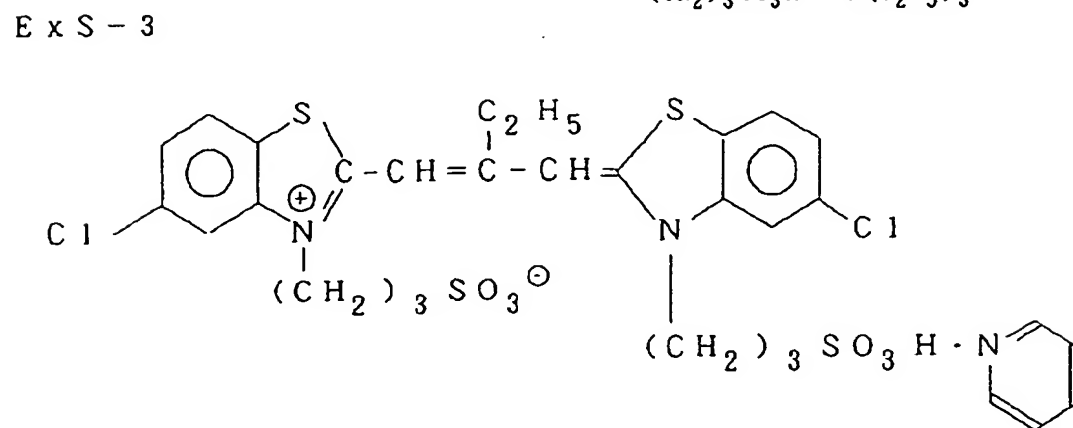
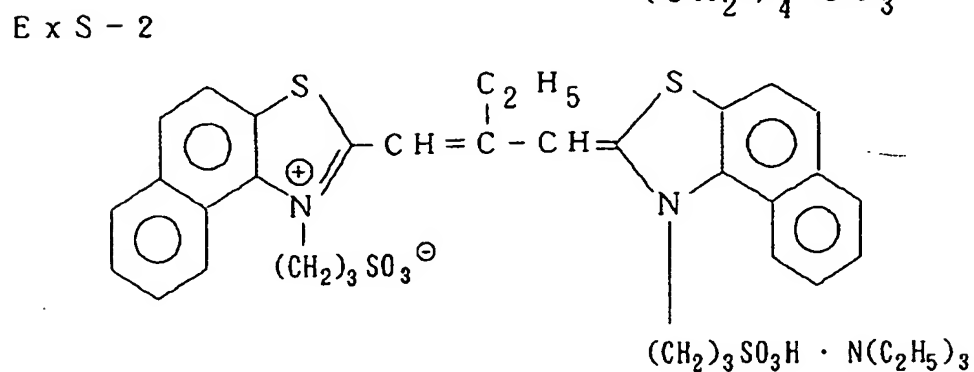
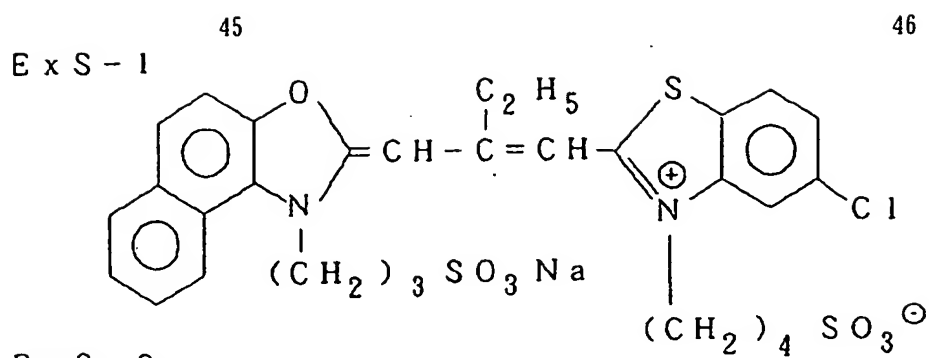
H B S - 2      ジ-n-ブチルフタレート

H B S - 3

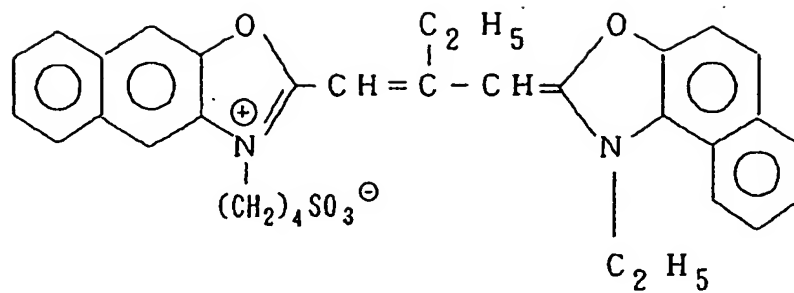


[0133]

[化11]

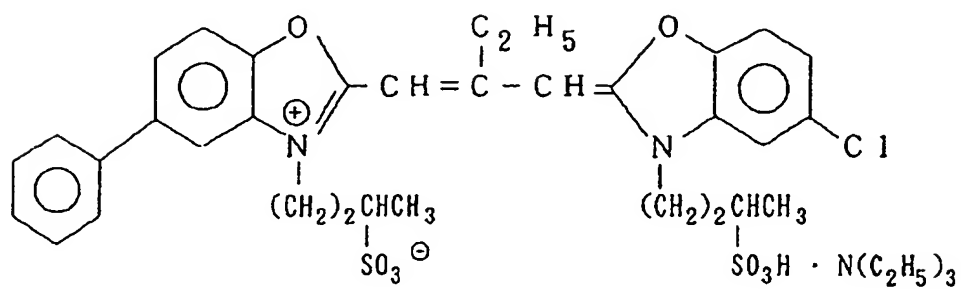


47  
E x S - 5

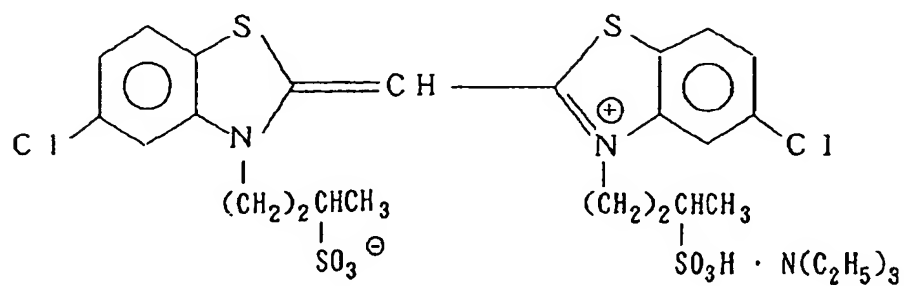


48

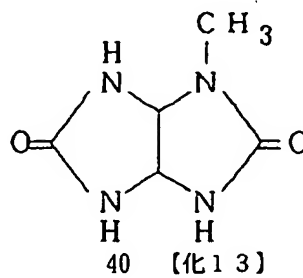
E x S - 6



E x S - 7



S - 1



[ 0 1 3 5 ]

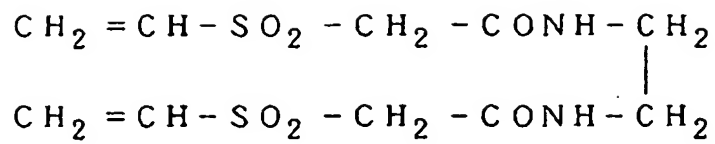
40

[ 4 1 3 ]

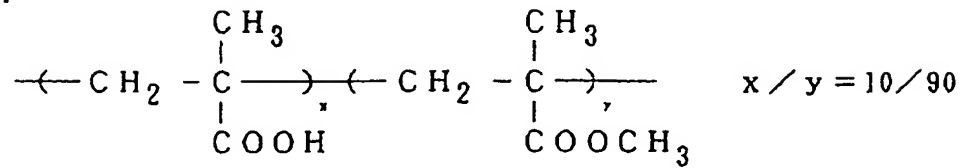
49

50

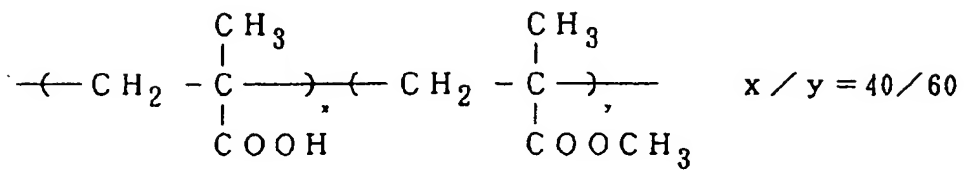
H - 1



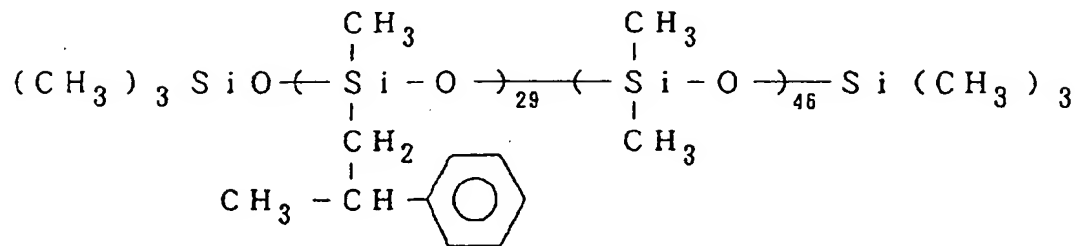
B - 1



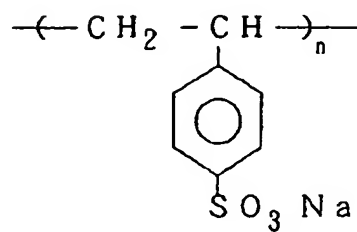
B - 2



B - 3



B - 4



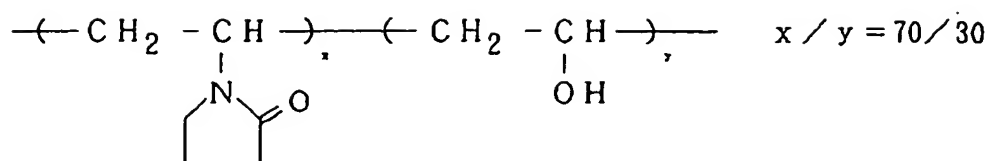
[0136]

40 [化14]

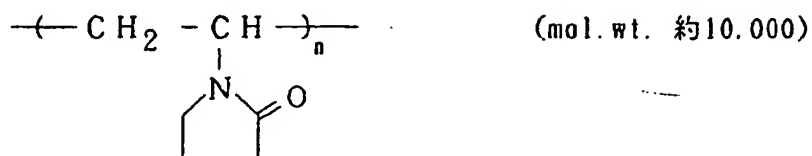
51

52

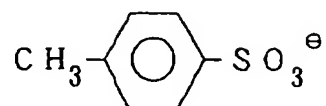
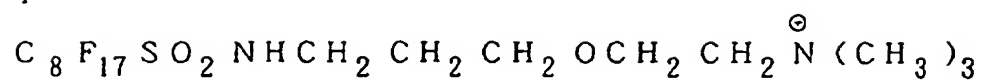
B - 5



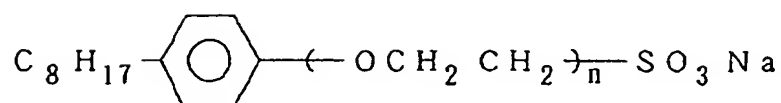
B - 6



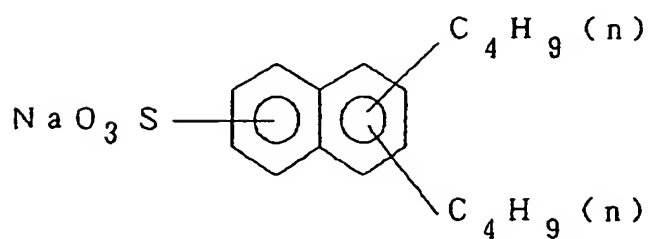
W - 1



W - 2

 $n = 2 \sim 4$ 

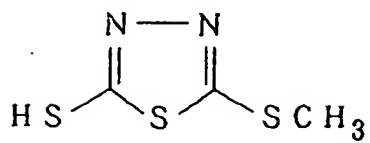
W - 3



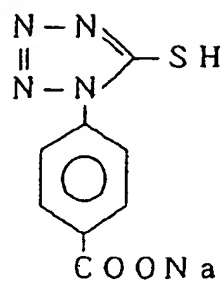
[0137]

[化15]

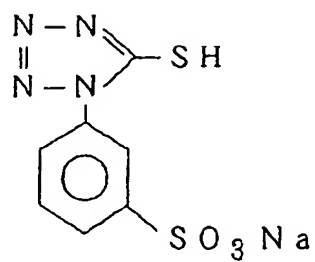
F - 1 53



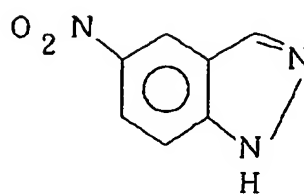
F - 2 54



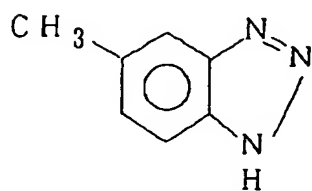
F - 3



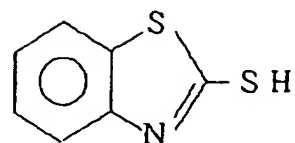
F - 4



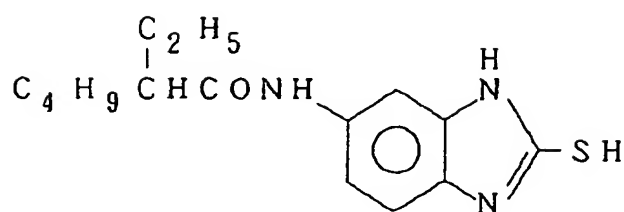
F - 5



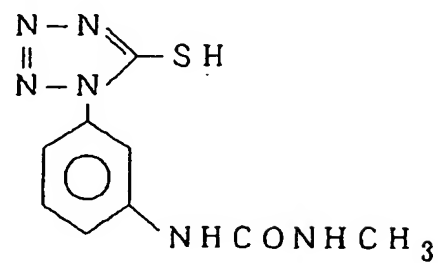
F - 6

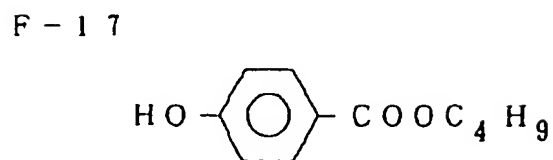
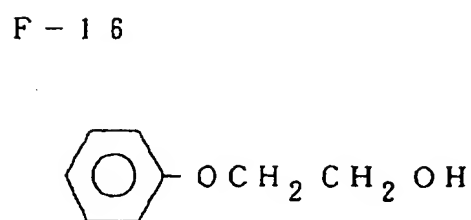
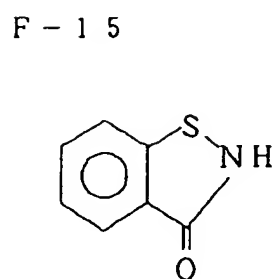
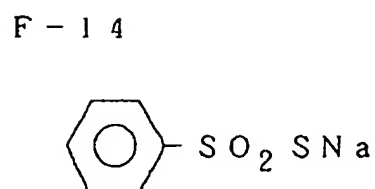
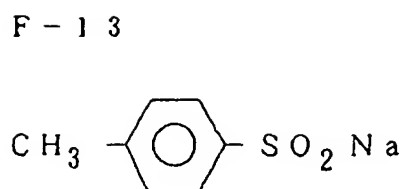
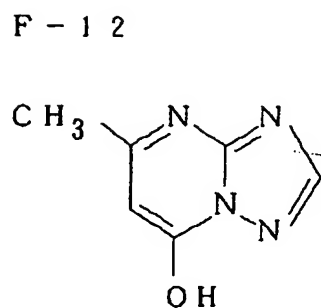
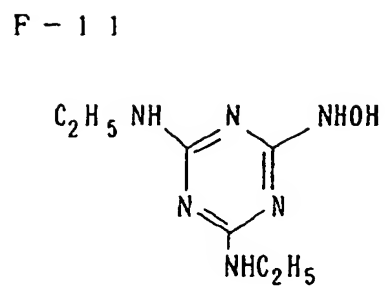
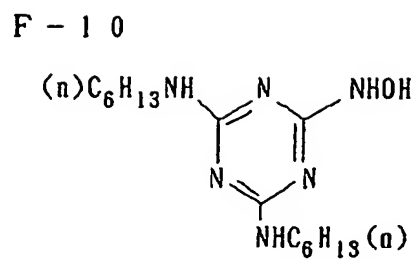
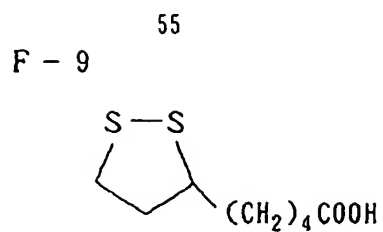


F - 7



F - 8





さらに、添加する乳剤 (1) ~ (7) の性状を下記表 3 40 に示す。

【0139】

【表3】



乳剂名	平均AgI 含率(%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径に係る 変動係数(%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 (コア/中間/シェル) (AgI 含率)	粒子構造/形状
乳剂(1)	4.0	0.45	27	1	(1/3) (13/1)	二重構造八面体粒子
" (2)	8.9	0.70	14	1	(3/7) (25/2)	二重構造八面体粒子
" (3)	2.0	0.55	25	7	—	均一構造平板状粒子
" (4)	9.0	0.65	25	6	(12/59/29) (0/11/8)	三重構造平板状粒子
" (5)	9.0	0.85	23	5	(8/59/33) (0/11/8)	三重構造平板状粒子
" (6)	14.5	1.25	25	3	(37/63) (34/3)	二重構造板状粒子
" (7)	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

## 第1層 (ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	銀	0.18
ゼラチン		1.40
ExM-1		0.18
ExF-1		2.0 $\times 10^{-3}$

## 第2層 (中間層)

乳剂 (7)	銀	0.065
2, 5-ジ- <i>t</i> -ペンタデシルヒドロキノン		0.18
ExC-2		0.020
UV-1		0.060
UV-2		0.080

前記表3において、

(1) 乳剂(1)～(6)は特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剂(1)～(6)は特願平2-34090号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子には特願平2-34090号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

[0140]

59

UV-3	0. 10
HBS-1	0. 10
HBS-2	0. 020
ゼラチン	1. 04

## 第3層 (第1赤感乳剤層)

乳剤 (1)	銀 0. 25
乳剤 (2)	銀 0. 25
ExS-1	$6. 9 \times 10^{-5}$
ExS-2	$1. 8 \times 10^{-5}$

ExS-3	$3. 1 \times 10^{-4}$
ExC-1	0. 17
ExC-4	0. 17
ExC-7	0. 020
UV-1	0. 070
UV-2	0. 050
UV-3	0. 070
HBS-1	0. 060
ゼラチン	0. 87.

【0141】

## 第4層 (第2赤感乳剤層)

乳剤 (4)	銀 0. 80
ExS-1	$3. 5 \times 10^{-4}$
ExS-2	$1. 6 \times 10^{-5}$
ExS-3	$5. 1 \times 10^{-4}$
ExC-1	0. 20
ExC-2	0. 050
ExC-4	0. 20
ExC-5	0. 050
ExC-7	0. 015
UV-1	0. 070
UV-2	0. 050
UV-3	0. 070
ゼラチン	1. 30

## 第5層 (第3赤感乳剤層)

乳剤D, E, F, Gのいずれかの乳剤	銀 1. 40
ExS-1	$2. 4 \times 10^{-4}$
ExS-2	$1. 0 \times 10^{-4}$
ExS-3	$3. 4 \times 10^{-4}$

ExC-1	0. 097
ExC-2	0. 010
ExC-3	0. 065
ExC-6	0. 020
HBS-1	0. 22
HBS-2	0. 10
ゼラチン	1. 63

## 第6層 (中間層)

61	
Cpd-1	0.040
HBS-1	0.020
ゼラチン	0.80.

【0142】

## 第7層 (第1緑感乳剤層)

乳剤 (3)	銀 0.30
ExS-4	$2.6 \times 10^{-5}$
ExS-5	$1.8 \times 10^{-4}$
ExS-6	$6.9 \times 10^{-4}$
ExM-1	0.021
ExM-2	0.26
ExM-3	0.030
ExY-1	0.025
HBS-1	0.10
HBS-3	0.010
ゼラチン	0.63

## 第8層 (第2緑感乳剤層)

乳剤 (4)	銀 0.55
ExS-4	$2.2 \times 10^{-5}$
ExS-5	$1.5 \times 10^{-4}$
ExS-6	$5.8 \times 10^{-4}$

ExM-2	0.094
ExM-3	0.026
ExY-1	0.018
HBS-1	0.16
HBS-3	$8.0 \times 10^{-3}$
ゼラチン	0.50.

【0143】

30

## 第9層 (第3緑感乳剤層)

乳剤 (5)	銀 1.55
ExS-4	$4.6 \times 10^{-5}$
ExS-5	$1.0 \times 10^{-4}$
ExS-6	$3.9 \times 10^{-4}$
ExC-1	0.015
ExM-1	0.013
ExM-4	0.065
ExM-5	0.019
HBS-1	0.25
HBS-2	0.10
ゼラチン	1.54

## 第10層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	銀 0.035
Cpd-1	0.080
HBS-1	0.030
ゼラチン	0.95

## 第11層 (第1青感乳剤層)

乳剤 (3)	銀 0.18
ExS-7	$8.6 \times 10^{-4}$

63

64

ExY-1	0.042
ExY-2	0.72
HS-1	0.28
ゼラチン	1.10

## 第12層(第2青感乳剤層)

乳剤(4)	銀	0.40
ExS-7		$7.4 \times 10^{-4}$
ExC-7		$7.0 \times 10^{-3}$
ExY-2		0.15
HS-1		0.050
ゼラチン		0.78.

【0144】

## 第13層(第3青感乳剤層)

乳剤(6)	銀	0.70
ExS-7		$2.8 \times 10^{-4}$
ExY-2		0.20
HS-1		0.070
ゼラチン		0.69

## 第14層(第1保護層)

乳剤(7)	銀	0.20
UV-4		0.11
UV-5		0.17
HS-1		$5.0 \times 10^{-2}$
ゼラチン		1.00

## 第15層(第2保護層)

H-1		0.40
B-1(直径1.7 $\mu$ m)		$5.0 \times 10^{-2}$
B-2(直径1.7 $\mu$ m)		0.10
B-3		0.10
S-1		0.20
ゼラチン		1.20.

【0145】更に、全層に保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするためにW-1、W-2、W-3、B-4、B-5、B-6、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14、F-15、F-16、F-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0146】このようにして得られた試料301~3040を露光したのち、以下に記載の方法で処理した。

## 【0147】処理方法

工 程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂 白	1分00秒	38℃
漂白定着	3分15秒	38℃
水 洗(1)	40秒	35℃
水 洗(2)	1分00秒	35℃
安 定	40秒	38℃
乾 燥	1分15秒	55℃

次に、処理液の組成を記す。

## (発色現像液)

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
沃化カリウム	1.5mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4

## (単位g)

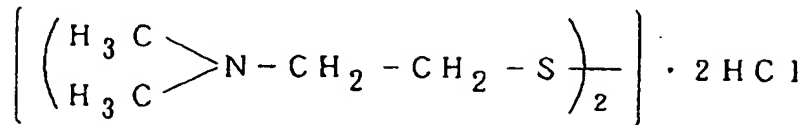
65

66

4- [N-エチル-N-β-ヒドロ キシエチルアミノ] -2-メチル アニリン硫酸塩	4. 5
水を加えて	1. 0リットル
pH	10. 05
(漂白液)	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸	120. 0
第二鉄アンモニウム二水塩	
エチレンジアミン四酢酸	10. 0
二ナトリウム塩	
臭化アンモニウム	100. 0
硝酸アンモニウム	10. 0
漂白促進剤	0. 005モル

【0148】

【化17】



アンモニア水 (27%)	15. 0ml
水を加えて	1. 0リットル
pH	6. 3
(漂白定着液)	(単位g)
エチレンジアミン四酢酸	50. 0
第二鉄アンモニウム二水塩	
エチレンジアミン四酢酸	5. 0
二ナトリウム塩	
亜硫酸ナトリウム	12. 0
チオ硫酸アンモニウム	240. 0ml
水溶液 (70%)	
アンモニア水 (27%)	6. 0ml
水を加えて	1. 0リットル
pH	7. 2

(水洗液) 水道水をH型共酸性カチオン交換樹脂 (ロー  
ムアンドハース社製アンバーライトIR-120B)  
と、OH型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-  
400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム  
及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に

処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20  
mg/リットルと硫酸ナトリウム0. 15g/リットル  
を添加した。この液のpHは6. 5-7. 5の範囲にあ  
る。

(安定液)	(単位g)
ホルマリン (37%)	2. 0ml
ポリオキシエチレン-p-モノノニル フェニルエーテル (平均重合度10)	0. 3
エチレンジアミン四酢酸	0. 05
二ナトリウム塩	
水を加えて	1. 0リットル
pH	5. 0-8. 0

シアン濃度の最低濃度から0. 2高い濃度を与える露光  
量の逆数の対数 (試料302を100とした相対値) に  
より感度を評価した。その結果を下記表4に示す。

【0149】

【表4】

67

68

試料No	第7層の乳剤	感 度	かぶり	備 考
3 0 1	D	1 1 0	0. 2 0	比較例
3 0 2	E	1 0 0	0. 1 5	比較例
3 0 3	F	1 2 0	0. 1 7	本発明
3 0 4	G	1 0 2	0. 1 5	比較例

前記表4から明らかなように、本発明の乳剤は実施例1 10 きる。

と同様にカラー多層塗布サンプル中でも感度が高く、かぶりを切る効果があることがわかる。

【0150】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば高感度でかつかぶりを抑制したハロゲン化銀乳剤を提供で

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における乳剤F中の平板粒子のコーナに臭化銀がエピタキシャル成長した粒子構造を示す電子顕微鏡写真（倍率3万倍）。

【図1】

